## WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **A2** A61K 7/00

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

7. Januar 1999 (07.01.99)

WO 99/00104

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/03733

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. Juni 1998 (18.06.98)

13WAR

(30) Prioritätsdaten:

197 27 504.4

27. Juni 1997 (27.06.97)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Wolfgang Martin-Schongauer-Strasse 4c, D-67227 Frankenthal (DE). SCHLARB, Bernhard [DE/DE]; Dhauner Strasse 15a, D-67067 Ludwigshafen (DE). WIESE, Harm [DE/DE]; Zähringerstrasse 50, D-69115 Heidelberg (DE). PFROMMER, Ellen [DE/DE]; Eschenweg 12, D-67454 Haßloch (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

- (54) Title: AQUEOUS COSMETIC COMPOUNDS
- (54) Bezeichnung: WÄSSRIGE KOSMETISCHE ZUSAMMENSETZUNGEN

## (57) Abstract

The invention relates to the use of an emulsion polymer in aqueous cosmetic compounds. The emulsion polymer is obtained by emulsion polymerization of a monomer mixture (A) containing 50-100 wt.%, in relation to the monomer mixture, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkyl(meth)acrylates, vinylesters, vinyl aromatics or their mixtures, in the presence of a polymer (B). Said polymer (B) is composed of b<sub>1</sub>) 5-50 wt.% monomers with at least one ionic group, or group that can be converted to an ionic group, b<sub>2</sub>) 0-95 wt.% C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkyl(meth)acrylates, vinylesters, vinyl aromatics or their mixtures, and b<sub>3</sub>) 0-50 wt.% other monomers. The glass transition temperature of the polymers obtained from monomer mixture (A) is lower than or equal to the glass transition temperature of polymer (B).

## (57) Zusammenfassung

Verwendung eines Emulsionspolymerisats in wäßrigen, kosmetischen Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulsionspolymerisat erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation eines Monomerengemischs A, enthaltend 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, C1-C18-Alkyl (meth)acrylate, Vinylester, Vinylaromaten oder deren Mischungen, in Gegenwart eines Polymerisats B, welches aufgebaut ist aus bi) 5 bis 50 Gew.-% Monomeren mit mindestens einer ionischen oder in eine ionische Gruppe überführbaren Gruppe b2) 0 bis 95 Gew.-% C1-C18-Alkyl (meth)acrylate, Vinylester, Vinylaromaten oder deren Mischungen und b3) 0 bis 50 Gew.-% weiteren Monomeren und die Glasübergangstemperatur des aus Monomerengemisch A aufgebauten Polymeren kleiner oder gleich der Glasübergangstemperatur des Polymerisats B ist.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

			_		Y	SI	Slowenien
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SK	Slowakei
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen		
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Turkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinklad und Tobago
ВЈ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
	Zentralafrikanische Republik	JP.	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF		KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	R.F	Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China			RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia		Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE			
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		
LE	Estialia				- •		

WO 99/00104 PCT/EP98/03733

Wäßrige kosmetische Zusammensetzungen

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Emulsionspolymerisats in wäßrigen, kosmetischen Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulsionspolymerisat erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation eines Monomerengemischs A, enthaltend 50 bis

- 10 100 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch,  $C_1$ - $C_{18}$  Alkyl (meth) acrylate, Vinylester, Vinylaromaten oder deren Mischungen, in Gegenwart eines Polymerisats B, welches aufgebaut ist aus
- b<sub>1</sub>) 5 bis 50 Gew.-% Monomeren mit mindestens einer ionischen
   Gruppe oder in eine ionische Gruppe überführbaren Gruppe
  - $b_2$ ) 0 bis 95 Gew.-%  $C_1\text{-}C_{18}$  Alkyl (meth)acrylate, Vinylester, Vinylaromaten oder deren Mischungen und
- 20 b<sub>3</sub>) 0 bis 50 Gew.-% weiteren Monomeren und die Glasübergangstemperatur des aus Monomerengemisch A aufgebauten Polymeren kleiner oder gleich der Glasübergangstemperatur des Polymerisats B ist.
- 25 Wäßrige kosmetische Zusammensetzungen, auch Nagellackzusammensetzungen sind bereits aus der EP-A-424 122 bekannt. Als Bindemittel enthalten die dort beschriebenen Zusammensetzungen ein Emulsionspolymerisat mit Kern/Schale-Aufbau, wobei die Glasübergangstemperatur der (hydrophilen) Schale mindestens 10°C
- 30 niedriger ist, als die des Kerns. Die beschriebenen Nagellackzusammensetzungen zeigen eine noch nicht ausreichende Haftung auf Keratin-haltigen Substraten, d.h. auf Fingernägeln.
- Aus EP-A-727 441 (O.Z. 0050/45626) sind Emulsionspolymerisate be-35 kannt, welche durch Polymerisation in Gegenwart eines polymeren Schutzkolloids erhältlich sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren wäßrige kosmetische Zusammensetzungen, welche eine gute Haftung auf Keratin-haltigen 40 Substraten haben und Filme mit guter Wasserbeständigkeit, gutem Glanz, ausreichenden Härte und hoher Transparenz ergeben.

Demgemäß wurde die eingangs definierte Verwendung gefunden.

Der im nachfolgenden gebrauchte Begriff Monomer steht für radikalisch copolymerisierbare Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe.

5 Das Emulsionspolymerisat wird vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation des Monomerengemisches A) in Gegenwart eines Polymerisats B) hergestellt.

Das Polymerisat B) besteht vorzugsweise aus

10

- 10 bis 30 Gew. -% Monomere b<sub>1</sub>),
- 60 bis 90 Gew.-% Monomere b2) und
  - 0 bis 30 Gew.-% Monomere b3).
- 15 Die Gewichtsangaben sind jeweils auf das Polymerisat B) bezogen.

Geeignete Monomere  $b_1$ ) können saure bzw. anionische, basische bzw. kationische oder amphotere Monomere sein.

- 20 Es können auch anionische und kationische Monomere gleichzeitig in Polymer B) vorhanden sein, wobei eine der beiden Monomertypen molar betrachtet im Überschuß sein kann so daß die damit hergestellte Dispersion anionisch oder kationisch ist. Dies kann z.B. dann sinnvoll sein, wenn einer der beiden Monomertypen einen zu-
- 25 sätzlichen Vorteil, etwa eine verbesserte Haftung oder Dispersionsstabilität bewirkt.

Anionische bzw. saure Monomere sind z.B. polymerisierbare Carbonsäurederivate wie: (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und deren

- 30 Anhydride und Halbester, Fumarsäure und -halbester, Itaconsäure; ungesättigte Sulfonsäurederivate wie: Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfansäure oder deren Salze;
- ungesättigte Phosphor- oder Phosphonsäurederivate wie: Vinyl-35 phosphonsäure oder die Phosphorsäuremonoester polymerisierbarer Alkohole wie z.B. Butandiolmonoacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat.
- Kationische bzw. basische Monomere sind z.B. (Meth)acrylsäure40 ester oder -amide von Aminoalkoholen wie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate oder -(meth)acrylamide wie etwa N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylate, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, N,NDimethylaminopropylacrylamid, Dialkylaminostyrole, wie z.B. N,NDimethylaminostyrol und N,N-dimethylaminomethylstyrol, Vinyl-
- 45 pyridine wie 4-Vinylpyridin und 2-Vinylpyridin, ferner Verbindungen die durch Quaternierungsreaktionen der oben genannten basischen Monomeren durch bekannte Quaternierungsreagentien

30

3

wie Alkylhalogenide, Benzylhalogenide, Dialkylsulfate etc. hergestellt werden können.

Beispiele für amphotere Monomere sind N-(3-sulfopropyl)-N-metha-5 cryloyloxyethyl-N,N-dimethylammonium-Betain und N-Carboxymethyl-N-methacryloyloxyethyl-N,N-dimethylammonium-Betain.

Säuregruppen oder tertiäre Aminogruppen können durch Salzbildung bzw. Quaternisierungsreaktion in ionische Gruppen überführt wer10 den.

Als Monomere  $b_2$ ) (Hauptmonomere) zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem  $C_1-C_9-$ , insbesondere  $C_1-C_8-$ Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, n-Butylmethoxylot.

Zu nennen sind auch Lauryl- oder Stearyl (meth) acrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester 20 geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinyllaurat, -stearat, Vinylpropionat und Vinylacetat.

25 Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol,  $\alpha$ - und p-Methylstyrol,  $\alpha$ -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

Die Monomeren  $b_2$ ) werden auch vorzugsweise im Gemisch eingesetzt.

- Vinylaromatische Verbindungen wie Styrol werden z.B. häufig im Gemisch mit  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl (meth) acrylaten, insbesondere mit  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl (meth) acrylaten eingesetzt.
- 35 Weitere ethylenisch ungesättigte Monomere b<sub>3</sub>) sind z.B. Hydroxylgruppen enthaltende Monomere wie Hydroxyalkyl (meth)acrylate, z.B. Hydroxypropyl- oder Hydroxyethyl (meth)acrylat, Amide oder substituierte Amide von äthylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, z.B. Acrylamid, Metrhacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-
- 40 Methylolmethacrylamid, sowie die mit  $C_1$  bis  $C_6$ -einwertigen Alkoholen verätherten N-Methylolacrylamide und N-Methylolmethacrylamiden. Vernetzende Monomere, z.B. mit zwei Vinylgruppen können zwar auch mitverwendet werden, vorzugsweise enthält das Polymer B jedoch keine vernetzenden Monomeren oder allenfalls nur geringe
- 45 Anteile dieser Monomeren, z.B. unter 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Polymer B.

Zu nennen sind weiterhin Nitrile, Vinylhalogenide und nicht aromatische Kohlenwasserstoffe.

Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

- Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.
- 10 Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen genannt. Nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen sind weniger bevorzugte Hauptmonomere zur Herstellung des 15 Schutzkolloids.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw) des Polymerisats B) liegt vorzugsweise über 10.000, besonders bevorzugt beträgt es über 20.000 bis 200.000 und ganz besonders bevorzugt 40.000 bis 20 120.000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel).

Die Herstellung des Polymerisats B) kann z.B. durch Substanzpolymerisation, also lösungsmittelfrei oder vorzugsweise durch 25 Lösungspolymerisation erfolgen.

Die durch Substanz- oder Lösungspolymerisation hergestellten Polymerisate B) sind bevorzugt, da die Polymerisate gleichmäßiger aufgebaut sind und einen hydrophoben (öllöslichen) Initiator eingebaut enthalten.

Als Lösungsmittel eignen sich z.B. solche mit einem Siedepunkt unter 100°C bei 1 bar oder solche, die mit Wasser ein Azeotrop bilden, welche aus der wäßrigen Polymerdispersion, soweit ge35 wünscht, leicht destillativ abgetrennt werden können. Als Lösungsmittel können günstigerweise auch sogenannte Filmbildehilfsmittel, wie Butylglycol, Butyldigylcol oder Butoxypropanol verwendet werden. Ein späterer Zusatz dieser Hilfsmittel kann sich so erübrigen.

40
Als Lösungsmittel genannt seien z.B. Butanol, Isobutanol, Propanol, Ethanol, Methanol und Methylethylketon.

Die Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Monomeren kann 45 z.B. in bekannter Weise durch anionische oder vorzugsweise radi-kalische Polymerisation vorzugsweise in Gegenwart von Initiatoren erfolgen. Als radikalbildende Initiatoren genannt seien z.B. Azo-

biscarbonsäureamide, Azobiscarbonsäurenitrile, Persäureester oder Peroxide. Die Menge des Initiators beträgt vorzugsweise 0,2 bis 5, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren. Die Polymerisationstemperatur beträgt vorzugsweise 50 bis 150°C, besonders bevorzugt 80 bis 130°C. Gegebenenfalls können auch Regler, z.B. Mercaptoethanol, Tertiärdodecylmercaptan oder Diisopropylxanthogensulfid, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, zugesetzt werden.

- 10 Die Herstellung des Polymerisats B) kann z.B. auch einstufig oder mehrstufig erfolgen. Insbesondere kann z.B. zunächst ein Polymer mit einem hohen Säureanteil und in dessen Gegenwart dann ein Polymer mit einem geringeren Säureanteil (bzw. Säurezahl = 0) hergestellt werden, wie es z.B. in EP-A 320 865 beschrieben ist.
- Bei der vorliegenden Erfindung ist jedoch eine solche mehrstufige Herstellung nicht notwendig, so daß die einstufige Herstellung bevorzugt ist. Bei der Polymerisation können die Monomeren vorgelegt oder auch (bevorzugt) kontinuierlich zudosiert werden.
- Das Polymerisat B) wird als Dispersion oder vorzugsweise Lösung in dem organischen Lösungsmittel erhalten. Der Feststoffgehalt beträgt vorzugsweise 50 bis 95, insbesondere 60 bis 85 Gew.-%.
- 25 Das Polymerisat B) wird dann als Schutzkolloid bei der Emulsionspolymerisation verwendet.

Das Polymerisat B) kann dazu in Wasser vorgelegt und/oder zusammen mit zu polymerisierenden Monomeren während der Emulsionspoly-30 merisation dem Wasser zugesetzt werden.

Das Polymerisat B) kann in Form seiner organischen Lösung, z.B. im Falle der Lösungspolymerisation, oder auch lösemittelfrei, z.B. im Falle der Substanzpolymerisation, verwendet werden. Es 35 kann aber auch zunächst in eine wäßrige Dispersion oder Lösung überführt werden, wobei Lösungsmittel gegebenenfalls abdestilliert wird.

Die Säuregruppen bzw. Anhydridgruppen des polymeren Schutz40 kolloids werden vor oder während der Überführung in die wäßrige
Phase ganz oder teilweise in Salzgruppen überführt,d. h.neutralisiert.

Geeignete Neutralisationsmittel sind zum einen Mineralbasen wie 45 Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat sowie Ammoniak, zum anderen organische Basen wie zum Beispiel Aminoalkohole speziell 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP), Triethanolamin, Triiso-

PCT/EP98/03733

WO 99/00104

propanolamin (TIPA), Monoethanolamin, Diethanolamin, Tri[(2-hydroxy) 1-propyl]amin, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AMPD) oder 2-Amino-2-hydroxymethyl, 1,3-Propandiol sowie Diamine wie zum Beispiel Lysin.

5

Soweit das Polymerisat B) nicht bereits in wäßriger Phase vorliegt und die Überführung in Salzgruppen dementsprechend bereits erfolgt ist, wird die Überführung in Salzgruppen vor oder während der Zugabe des Polymerisat B) zum Polymerisationansatz der Emul-10 sionspolymerisation durchgeführt.

Der Gewichtsanteil des Polymerisat B) beträgt vorzugsweise 2 bis 40 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des durch Emulsionspolymerisation erhaltenen 15 Polymeren (d.h. Summe aus Polymerisat B und Monomerengemisch A).

Bei der Emulsionspolymerisation werden keine weiteren Emulgatoren, Schutzkolloide oder sonstige Dispergierhilfsmittel mehr benötigt und daher vorzugsweise auch nicht eingesetzt.

20

Bei den zu polymerisierenden Monomeren des Monomerengemisch A) handelt es sich im wesentlichen um die bereits voranstehend genannten Monomere b<sub>1</sub>) bis b<sub>3</sub>), wobei als Monomere b<sub>2</sub> auch aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und zwei Doppelbindungen und als Monomere b<sub>3</sub>) auch vernetzende Monomere, wie Butandioldiacrylat und Divinylbenzol geeignet sind.

Das Monomerengemisch A) besteht vorzugsweise zu 0 bis 100, besonders bevorzugt zu 40 bis 100 Gew.-% aus den Monomeren  $b_2$ ) (Haupt-30 monomere).

Monomere b<sub>1</sub>) können, müssen jedoch keinesfalls, mitverwendet werden, ihr Anteil liegt jedoch im allgemeinen jeweils unter 10 Gew.-%, bevorzugt unter 5 Gew.-% und besonders bevorzugt unter 35 3 Gew.-%.

Weitere Monomere b<sub>3</sub>) können ebenfalls mitverwendet werden. z.B. in Mengen von 0 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 60 Gew.-%. Die Gewichtsangaben sind auf das erhaltene Polymer bezogen.

40

Die Glasübergangstemperatur (Tg) des Monomerengemischs A(d. h. eines Polymeren, welches aus dem Monomerengemisch A aufgebaut ist) ist niedriger oder allenfalls gleich der Glasübergangstemperatur des Polymerisats B.

20

40

Besonders bevorzugt ist die Tg des Monomerengemischs A mindestens  $10^{\circ}\text{C}$ , insbesondere  $20^{\circ}\text{C}$  niedriger als die des Polymerisats B.

Die Tg des Monomerengemischs A ist bevorzugt 0 bis 100°C und besonders bevorzugt 5 bis  $50^{\circ}$ C

Die Tg des Polymerisats B ist bevorzugt 10 bis 150°C und besonders bevorzugt 40 bis 130°C.

10 Die Tg wird dabei nach Fox aus der Tg der von den Monomeren gebildeten Homopolymeren berechnet. (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. Ser II, 1 (1956)123)

$$\frac{1}{Tg} = \frac{X_A}{Tg(A)} + \frac{X^B}{Tg(B)} + \dots$$

 $Tg_{(A),(B)}$ : Tg des Homopolymeren aus Monomeren (A), bzw (B)  $X_A$ ,  $X_B$ : Massenbruch des Monomeren (A), (B)

Die Emulsionspolymerisation kann in üblicher Weise z.B. bei Temperaturen von 30 bis 95°C in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators durchgeführt werden.

25 Geeignete Initiatoren sind z.B. Natrium-, Kalium- und Ammoniumpersulfat, tert.-Butylhydroperoxide, wasserlösliche Azoverbindungen oder auch Redoxinitiatoren.

Im Falle von Wasserstoffperoxid als Initiator werden vorzugsweise 30 geringe Mengen Cu(II) oder Fe(III) als Katalysator mitverwendet.

Die nach der Emulsionspolymerisation erhaltene wäßrige Dispersion des Emulsionspolymerisats hat vorzugsweise einen Feststoffgehalt von 10 bis 65, vorzugsweise von 30 bis 60, und besonders bevorzugt von 40 bis 55 Gew.-%.

Das Emulsionspolymerisat, bzw. die wäßrige Dispersion, wird als Bindemittel für wäßrige kosmetische Zusammensetzungen, insbesondere für wäßrige Nagellackzusammensetzungen verwendet.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen kosmetischen Zusammensetzungen können weitere Bestandteile enthalten, z.B. Pigmente, Farbstoffe, Dispergiermittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Feuchthaltemittel, Verlaufmittel, Konservierungsmittel, Schaumverhütungsmittel, 45 gelatisierende Mittel, Puffer und UV-Absorptionsmittel. Die Aus-

wahl solcher möglicher Bestandteile liegt im Rahmen des fachmännischen Könnens auf kosmetischem Gebiet.

Etwa verwendete Pigmente oder Farbstoffe sollen verhältnismäßig 5 lichtecht und nicht auslaufend sein. Perlglanzvermittelnde Substanzen, wie Glimmer (Mica), Guanin, Wismutoxychlorid oder Titandioxid auf Glimmer können gleichfalls verwendet werden. Viele Beispiele für geeignete Pigmente und Farbstoffe finden sich bei Madison G. deNavarre, The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, 10 Bd. 4, S. 996-998 (2. Aufl.).

Dispergiermittel und Netzmittel werden häufig als oberflächenaktive Mittel in diesen Nagelüberzugszubereitungen verwendet, um
die gleichmäßige Verteilung des Pigments zu unterstützen. Anorga15 nische Pigmente sind von Natur aus hydrophil und lassen sich in
einem wäßrigen Emulsionssystem leicht dispergieren. Organische
Pigmente sind hydrophob und machen ein Dispergier- oder Netzmittel erforderlich, das die Oberflächenspannung vermindert und
gleichmäßige Verteilung ermöglicht. Eine Aufzählung geeigneter
20 oberflächenaktiver Mittel findet sich in Encyclopedia of Chemical
Technology, Surfactants, Bd. 19, S. 584 (1969), und die jeweils
zu treffende Wahl liegt innerhalb des Fachwissens und -könnens.

Verdickungsmittel dienen zur Verhütung einer Abtrennung und eines 25 Absetzens. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Naturgummen, wie Guar, Gummiarabicum, Cellulose und Cellulosederivate, Silicate, wie V-gum<sup>(R)</sup>, Tone, wie Stearylkoniumhectorit, und synthetische Polymerisate, wie Acrylate, zum Beispiel Carbopol<sup>(R)</sup> und Acrysols<sup>(R)</sup>.

Als Feuchtemittel sind z.B. Mono- und Polyglykole, Mono- und Polyglycerine, Zuckeralkohole, Alkylenoxide und Polyalkylenoxide, insbesondere Ethylen- und Propylenoxide (EO und PO). Saccharide, Glucoside, Aminosäuren, Harnstoff und Adduckte von EO bzw. PO an die genannten Verbindungen geeignet. Die Feuchthaltemittel übertragen Feuchtigkeit auf die Haut und werden im allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die kosmetische Zusammensetzung verwendet.

40 Verlaufmittel können zur Erniedrigung der Temperatur, bei welcher sich der Film ausbilden kann, zugesetzt werden. Die Verlaufmittel erfüllen somit nur während der Filmbildung einen Zweck. Für die erfindungsgemäßen Zwecke müssen diese Mittel wasserlösluch sein. Zu einer Gruppe von geeigneten Verlaufmitteln gehören die Glykolether, wie Ethylenglykolminobutylether, Diethylenglykolmono-

methylether, Propylenglykolmonomethylether und Dipropylenglykolmonomethylether.

Zur Verhinderung von Bakterien- und Pilzwachstum während der La5 gerung der Nagelüberzugszubereitungen werden häufig Konservierungsmittel verwendet. Hierfür kommen allgemein verwendete Konservierungsmittel, zum Beispiel niedrige Alkylester von p-Hydroxybenzoesäure, wie Methyl-p-hydroxybenzoat, Ethyl-p-hydroxybenzoat, Butyl-p-hydroxybenzoat und Hexyl-p-hydroxybenzoat,

10 organische Salze, wie Kaliumsorbat, anorganische Salze, wie Quecksilbersalze, und Formaldehyd und Formaldehyd freisetzende Verbindungen in Betracht.

Zur Verhütung des Schäumens und der Blasenbildung während der
15 Herstellung und Anwendung auf die Nägel können Schaumverhütungsmittel verwendet werden. Beispiele für geeignete Schaumverhütungsmittel sind Organopolysiloxane und substituierte Organopolysiloxane, wie Methylsilicon und Diethylsilicon, Siliciumdioxid,
Gemische aus Silicium und Siliciumdioxid, und aus Organopolysilo20 xanen und Siliciumdioxid und Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Kondensate.

Gelatisierende Mittel entfernen Schwermetallionen, die die Stabilität von Nagellacken beeinträchtigen können. Geeignete gelati25 sierende Mittel sind Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und ihr Mono- und Tetranatriumsalz und Tetranatriumpyrophosphat.

Die Nagelüberzugszubereitung wird, wenn erforderlich, gepuffert, damit der pH-Wert zwischen vorzugsweise 7 und 10, vorzugsweise 30 bei  $8.0 \pm 0.5$  liegt.

UV-Absorptionsmittel dienen zur Verhütung schädlicher Einwirkung von UV-Strahlen auf das Polymerisat eines Verblassens des Pigments oder Farbstoffs und des Sprödewerdens des Nagel+berzug35 films. Eine Aufzählung geeigneter UV-Absoptionsmittel findet sich in Ccyclopedia of Chemical Technology, UV Absorbers, Bd. 21,

s. 115-122 (1969).

Das Emulsionspolymerisat ist in der kosmetischen Zusammensetzung 40 vorzugsweise in Mengen von 1-70 Gew.-%, bevorzugt 20-65, besonders bevorzugt 25-50 Gew.-% enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der kosmetischen Zusammensetzung. Wenn die verwendete Menge kleiner als 1 % ist, kann der erfindungsgemäße Effekt nicht erhalten werden. Ist andererseits der Gehalt größer als 70 % ist die Viskosität der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zu hoch.

WO 99/00104 PCT/EP98/03733

10

Die Dispersion des Emulsionspolymerisats enthält wenig Koagulat und weist feine disperse Teilchen auf.

Die wäßrigen kosmetischen Zusammensetzungen, insbesondere Nagel-5 lackzusammensetzungen haben eine hohe Wasserfestigkeit, d.h. geringe Wasseraufnahme, gute Filmbildeigenschaften, einen guten Glanz und insbesondere eine gute Haftung auf Keratin-enthaltenden Substraten, z. B. Fingernägeln.

## 10 Beispiele

A) Herstellung des Polymerisats B) durch Lösungspolymerisation

In einen Glaskolben, der mit Rückflußkühler, Ankerrührer, 2
Tropftrichtern und thermostatisiertem Ölbad ausgestattet war, wurde die Vorlage in einer Stickstoffatmosphäre unter Rühren auf eine Temperatur von 105°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur wurde Zulauf 2 gestartet und innerhalb von 5 Stunden zudosiert. 15 min nach Start von Zulauf 2 wurde Zulauf 1 gestartet und innerhalb von 3,5 Stunden zudosiert. Dann wurde die Polymerlösung auf 90°C abgekühlt und mit Zulauf 3 innerhalb von 15 min neutralisiert. Anschließend wurde noch 15 min weitergerührt. Dann wurde die Polymerlösung durch Einrühren von Zulauf 4 innerhalb von 1 Stunde dispergiert. Die Zusammensetzungen und Kenndaten sind in Tabelle 1 angegeben.

30

35

WO 99/00104 PCT/EP98/03733

Tabelle 1: Synthese der Polymere B (Schalenpolymere)
(Alle Angaben in Gramm)

5	#	B1	B2	Vgl-B1	Vgl-B2	
-	Vorlage:		_			
	Isobutanol	140	136	170	170	
	Teil von Zulauf 1	144	144	144	144	
	Zulauf 1:					
10	Acrylsäure	160	160	80	80	
	Styrol	640	-	-	•	
	n-Butylmethacrylat	-	640	•	-	
	n-Butylacrylat	•	-	560	480	
15	Methylmethacrylat	-	-	160	240	
	Zulauf 2:					
	Isobutanol	240	240	104	104	
	tertButylperoctoat	16	16	16	16	
20	Zulauf 3:	·				
	wāßr. Ammo- niaklösg.(25 gew%ig)	151	151	92	76	
	Zulauf 4:					
	Wasser	1.300	1.200	1.600	1.600	
25	Kenndaten der Polymerlösung vor Zugabe von Zulauf 3 und 4:					
	K-Wert	31,8	33,6	28	29,4	
	Feststoffgehalt (%)	68	69	75	74	
20	Kenndaten der wäßrigen Polymerlösung nach Zugabe von Zulauf 3 und 4:					
30	Feststoffgehalt (%)	31,6	31,7	29,0	28,1	
	рН	8,1	7,8	8,8	7,6	
	Isobutanol (%)	14,4	14,8	10,2	9,9	
	Viskosität (mPas)	pastös	pastös	8.700	pastös	
35		<del> </del>				

B) Emulsionspolymerisation

## Fahrweise:

Die Vorlage wurde auf 85°C unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre aufgeheizt. Dabei wurde Zulauf 1 zudosiert. Dann
wurden 17 g von Zulauf 3 zugegeben. Anschließend wurde Zulauf 2 in 2 Stunden und der Rest von Zulauf 3 in 2,5 Stunden
zudosiert. Anschließend wurde noch 1 Stunde lang bei 85°C
weitergerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

LD-Wert: Trübung der Dispersion oder Lösung mit 0,01 Gew.-%
Polymergehalt im Verhältnis zu Wasser, bestimmt durch
Messung des Photostroms. Der Wert gibt die Lichtdurchlässigkeit in % an (je größer der LD-Wert, desto kleiner
die Polymerteilchen)

Tabelle 2: Synthese der Emulsionspolymerisate (Mengenangaben in Gramm)

10	#	В3	B4	Vgl-B3	Vgl-B4		
	Vorlage:						
	wäßr. Polymerlösung aus Tabelle 1, Nr.	B1	B2	Vgl-B1	Vgl-B2		
	Menge (flüssig)	237,5	158	258,75	532		
15	Menge (fest)	75	50	75	150		
	Zulauf 1:						
	Wasser	450	500	337,5	675		
	Kupfervitriol	0,01	0,01	0,01	0,02		
20	Zulauf 2:						
	Styrol	224	•	232,5	465		
	n-Butylmethacrylat	-	450	-	-		
	n-Butylacrylat	201	•	192,5	385		
25	Methylmethacrylat	-	-	•	-		
	Zulauf 3:						
	Wasserstoffperoxid (12 %ig)	42	41,5	42	83		
	Zulauf 4:						
30	Wasser	-	•	100	-		
	Kenndaten der wäßrigen Polymerdispersionen						
	Feststoffgehalt (%)	43,3	42,9	42,0	45,6		
	рН	8,6	8,1	9,4	8,0		
	LD	38	55	54	55		
35	Isobutanol (%)	3,0	2,0	2,3	2,5		
	Viskosität (mPas)	100	220	240	270		

Tabelle 3: Prüfergebnisse:

		В3	B4	VglB3	Vgl.B4
5	Polymerisat B)	20 AS, 80S	20 AS, 80 BMA	10 AS, 70 BA, 20 MMA	10 AS, 60 BA, 30 MMA
	Monomere A)	52,7 % S, 47,3 % BA	100 % n-BMA	54,7 % S, 45,3 % BA	54,7 % S, 45,3 % BA
10	Tg des Poly- merisats B)	111°C	47°C	-11°C	0,7°C
	Tg der Mono- meren A)	17°C	32°C	20°C	20°C
	Wasserauf- nahme (%)	1,1	1,8	3,6	4,0

15

Tg = Glasübergangstemperatur nach Fox Bestimmung der Wasseraufnahme:

Drei ca. 2 x 2 cm große Filmstücke (Schichtdicke 0,5 - 1 mm) wer20 den gewogen (Gewicht Wa) und dann in Wasser bei Raumtemperatur
gelagert. Die Filmstücke werden nach 24 Stunden naß zurückgewogen
(W24). Die Wasseraufnahme in % berechnet sich aus
100 x (W24-Wa)/Wa. Aus den drei Werten wird der Mittelwert berechnet.

25

30

35

## Patentansprüche

- Verwendung eines Emulsionspolymerisats in wäßrigen, kosmetischen Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulsionspolymerisat erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation eines Monomerengemischs A, enthaltend 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, C1-C18 Alkyl (meth) acrylate, Vinylester, Vinylaromaten oder deren
   Mischungen, in Gegenwart eines Polymerisats B, welches aufgebaut ist aus
  - b<sub>1</sub>) 5 bis 50 Gew.-% Monomeren mit mindestens einer inonischen oder in eine ionische Gruppe überführbaren Gruppe
  - $b_2$ ) 0 bis 95 Gew.-%  $C_1$ - $C_{18}$  Alkyl (meth)acrylate, Vinylester, Vinylaromaten oder deren Mischungen und
- b<sub>3</sub>) 0 bis 50 Gew.-% weiteren Monomeren und 20 die Glasübergangstempertatur des aus Monomerengemisch A aufgebauten Polymeren kleiner oder gleich der Glasübergangstemperatur des Polymerisats B ist.
- 25 2. Wäßrige, kosmetische Zusammensetzung, enthaltend ein in Anspruch 1 definiertes Emulsionspolymerisat.
  - 3. Wäßrige Nagellackzusammensetzung, enthaltend ein in Anspruch 1 definiertes Emulsionspolymerisat.

30

15

35

## **PCT**

# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A61K 7/043, 7/48

**A3** 

WO 99/00104 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

7. Januar 1999 (07.01.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/03733

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. Juni 1998 (18.06.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 27 504.4

27. Juni 1997 (27.06.97)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Wolfgang Martin-Schongauer-Strasse 4c, D-67227 Frankenthal (DE). SCHLARB, Bernhard [DE/DE]; Dhauner Strasse 15a, D-67067 Ludwigshafen (DE). WIESE, Harm [DE/DE]; Zähringerstrasse 50, D-69115 Heidelberg (DE). PFROMMER, Ellen [DE/DE]; Eschenweg 12, D-67454 Haßloch (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 14. Mai 1999 (14.05.99)

(54) Title: AQUEOUS COSMETIC COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE KOSMETISCHE ZUSAMMENSETZUNGEN

#### (57) Abstract

The invention relates to the use of an emulsion polymer in aqueous cosmetic compounds. The emulsion polymer is obtained by emulsion polymerization of a monomer mixture (A) containing 50-100 wt.%, in relation to the monomer mixture, C1-C18 alkyl(meth)acrylates, vinylesters, vinyl aromatics or their mixtures, in the presence of a polymer (B). Said polymer (B) is composed of b<sub>1</sub>) 5-50 wt.% monomers with at least one ionic group, or group that can be converted to an ionic group, b<sub>2</sub>) 0-95 wt.% C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkyl(meth)acrylates, vinylesters, vinyl aromatics or their mixtures, and b<sub>3</sub>) 0-50 wt.% other monomers. The glass transition temperature of the polymers obtained from monomer mixture (A) is lower than or equal to the glass transition temperature of polymer (B).

### (57) Zusammenfassung

Verwendung eines Emulsionspolymerisats in wäßrigen, kosmetischen Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulsionspolymerisat erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation eines Monomerengemischs A, enthaltend 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, C1-C18-Alkyl (meth)acrylate, Vinylester, Vinylaromaten oder deren Mischungen, in Gegenwart eines Polymerisats B, welches aufgebaut ist aus bi) 5 bis 50 Gew.-% Monomeren mit mindestens einer ionischen oder in eine ionische Gruppe überführbaren Gruppe b2) 0 bis 95 Gew.-% C1-C18-Alkyl (meth)acrylate, Vinylester, Vinylaromaten oder deren Mischungen und b3) 0 bis 50 Gew.-% weiteren Monomeren und die Glasübergangstemperatur des aus Monomerengemisch A aufgebauten Polymeren kleiner oder gleich der Glasübergangstemperatur des Polymerisats B ist.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑÜ	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan ·	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dānemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No

PCT/EP 98/03733

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A61K7/043 A61K7/48							
According to	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIELDS	SEARCHED						
Minimum do IPC 6	cumentation searched (classification system followed by classification $A61K$	n symbols)					
2. 0							
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that su	ich documents are included in the fields se	arched				
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical, search terms used)					
	•						
			Sc.				
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to claim No.				
X	B. SCHLARB ET AL.: "HYDRORESIN DISPERSIONS"		1,2				
	PROGRESS IN ORGANIC COATINGS,						
	vol. 29, no. 1-4, 1996, pages 201	-208,					
	XP002095008 see page 206, left-hand column, l	ine 12 -					
	page 207, right-hand column, line						
P,X	EP 0 815 848 A (L'OREAL) 7 Januar	v 1998	1-3				
,,,,	see claims 1-33; example 1	J 1330					
Furt	I her documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed	in annex.				
<u> </u>		A					
	ategories of cited documents :  ent defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with	the application but				
consid	dered to be of particular relevance	cited to understand the principle or the invention	eory underlying the				
filing o		"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an investigation than the	be considered to				
which	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reapon (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention						
"O" docum	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-						
"P" docum	. Second the passion of the mention of the mention of the passion of						
	later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family  Date of the actual completion of the international search  Date of mailing of the international search report						
	W 1000	17/00/2222					
1	March 1999	17/03/1999					
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer					
	NL - 2280 HV Rijswljk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Willekens, G						

TERMINATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/EP 98/03733

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 815848	Α	07-01-1998	FR CA JP	2750321 A 2209462 A 10059816 A	02-01-1998 28-12-1997 03-03-1998

111111	RNATIONALER RECHERCHENBERICH	The second secon	Aldenzeisken
		PCT/EP 9	
A. KLASSIF IPK 6	rizierung des anmeldungsgegenstandes A61K7/043 A61K7/48		
Nach der Int	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassif	fikation und der IPK	
	CHIERTE GEBIETE		
IPK 6	er Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole A61K		
	e aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowe		
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nar	ne der Datenbank und evtl. verwendet	e Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröttentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	B. SCHLARB ET AL.: "HYDRORESIN DISPERSIONS" PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, Bd. 29, Nr. 1-4, 1996, Seiten 201- XP002095008 siehe Seite 206, linke Spalte, Zei Seite 207, rechte Spalte, Zeile 3	1,2	
P,X	EP 0 815 848 A (L'OREAL) 7. Januar siehe Ansprüche 1-33; Beispiel 1	r 1998	1-3
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamilie	
enti	nehmen	T" Spätere Veröffentlichung, die nach	tem internationalen Anmeldedatum
"A" Veröffe aber "E" ålteres Anme "L" Veröffe schel ande soll o ausg "O" Veröff eine "P" Veröff	ontlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist in Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen sidedatum veröffentlicht worden ist intlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft ernen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden inter die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eiführt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	oder dem Prioritätsdatum veröffent Anmeldung nicht kollidiert, sonderr Erfindung zugrundeliegenden Prinz Theorie angegeben ist (X" Veröffentlichung von besonderer Be kann allein aufgrund dieser Veröffe erfinderischer Tätigkeit beruhend b "Y" Veröffentlichung von besonderer Be kann nicht als auf erfinderischer Tät werden, wenn die Veröffentlichung Veröffentlichungen dieser Kategon diese Verbindung für einen Fachm "&" Veröffentlichung, die Mitglied derse	licht worden ist und mit der nur zum Verständnis des der ips oder der ihr zugrundellegenden deutung; die beanspruchte Erlindung nitlichung nicht als neu oder auf etrachtet werden deutung; die beanspruchte Erlindung tilgkeit beruhend betrachtet mit einer oder mehreren anderen e in Verbindung gebracht wird und ann naheilegend ist liben Patentfamilie ist
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationaler	Recherchenberichts
	1. März 1999	17/03/1999	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Willekens, G	

Int \_\_lonales.Aktenzeichen\_\_\_\_ Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören PCT/EP 98/03733 Datum der Veröffentlichung Mitglied(er) der Patentfamilie Im Recherchenbericht Datum der angeführtes Patentdokument Veröffentlichung 2750321 A EP 815848 07-01-1998 FR 02-01-1998 2209462 A 10059816 A CA 28-12-1997 JP 03-03-1998